

SOLID MACROMOLECULAR TYPE FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREFOR

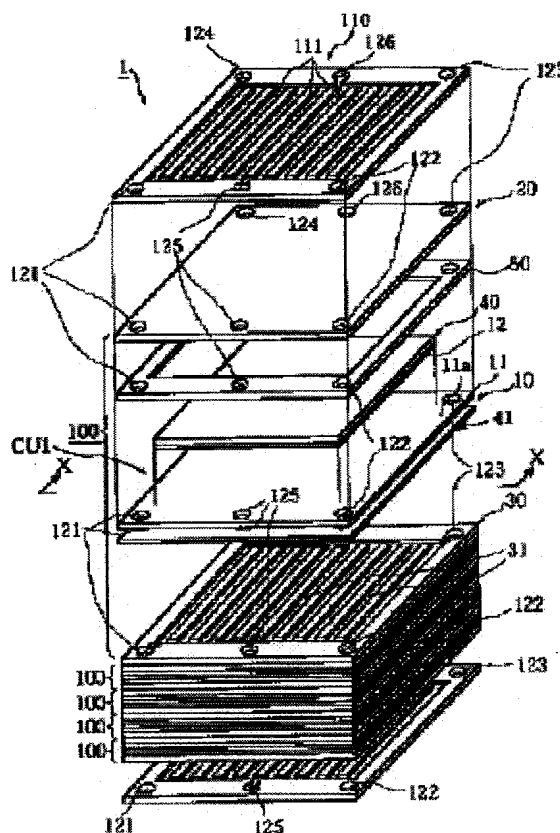
Patent number: JP10289722
Publication date: 1998-10-27
Inventor: ISONO TAKAHIRO; AKIYAMA YUKINORI; TANIGUCHI SHUNSUKE; KANEKO MINORU; HAMADA AKIRA; MIYAKE YASUO
Applicant: SANYO ELECTRIC CO
Classification:
- **international:** H01M8/02; H01M8/10; H01M8/02; H01M8/10; (IPC1-7): H01M8/02; H01M8/10
- **european:**
Application number: JP19970094179 19970411
Priority number(s): JP19970094179 19970411

Report a data error here

Abstract of JP10289722

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid macromolecular fuel cell, having a positively superior gas-sealing structure.

SOLUTION: A cathode-side collector 41 is the same as a solid macromolecular membrane in size. A collector 40 having an anode 12, the solid macromolecular membrane 11 and the collector 41 having a cathode 13 at its center are laminated. A cell structure CU1 integrated by fusing each contact part of them by the hot press method and separator plates 20, 30 are alternately laminated to form a layered product.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 8 9 7 2 2

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 M

8/02

識別記号

F I

H 0 1 M

8/02

S

E

Y

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号

特願平9-94179

(22) 出願日

平成9年(1997)4月11日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 秋山 幸徳

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 谷口 俊輔

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

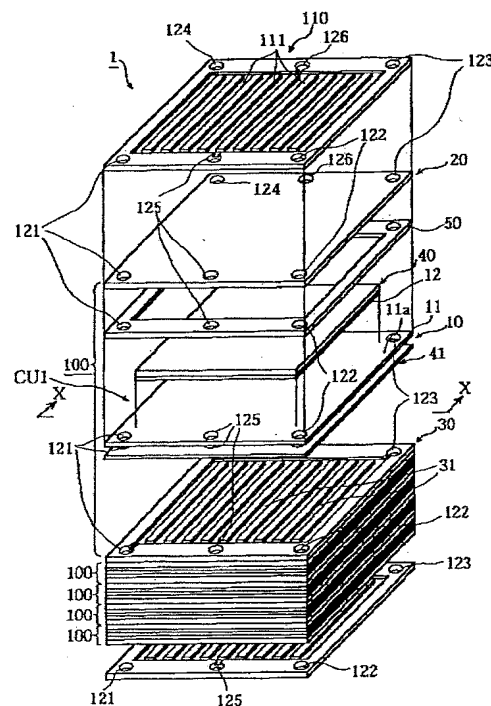
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガスシール構造が確実に優れた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 カソード側集電体41が、固体高分子膜と同様の大きさのもであり、アノード12が形成された集電体40、固体高分子膜11、中央部にカソード13が形成された前記集電体41を積層し、これをホットプレス法によって各接触部分が融着により一体化したセル構造体CU1と、セパレータ板20、30とを交互に積層した積層体をなす。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体とを配した固体高分子型燃料電池において、

前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方は、隣接する電極よりも大きく、

固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記アノード側集電体およびカソード側集電体の一方は固体高分子膜よりも小さく、当該集電体の周縁部には、シール部材が固体高分子膜に対して接合した状態で配置されていることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 更に、前記大きい方の集電体の周縁部には、シール部材が嵌め込まれ、当該シール部材は、固体高分子膜と接合していることを特徴とする請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 アノードとカソードが固体高分子膜の主表面に互いに対向する位置に配されてなるセルと、固体高分子膜と略同等の大きさで、その略中央部に窓が開設された第1アノード側集電体と第1カソード側集電体とが、前記窓が各電極に対向するようにして挟持されていることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 前記第1アノード集電体とアノード間および前記第1カソード集電体とカソードとの間の少なくとも一方には、ガス透過性の第2集電体が介在されていることを特徴とする請求項4記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】 前記第1アノード側集電体および第1カソード側集電体は、セルを挟持する挟持部材を兼ねていることを特徴とする請求項4又は5の何れかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項7】 アノード、固体高分子膜およびカソードと、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方とが融着により一体化したセル構造体を作製する第1のステップと、

当該第1のステップで得られる前記セル構造体を一對の押え部材で挟持して積層体を作製する第2のステップと、

を備えていることを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項8】 前記第1のステップでは、ホットプレス法によって融着することを特徴とする請求項7記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項9】 前記第1のステップでは、ホットプレス法による融着条件を、温度を固体高分子膜のガラス転移温度以上で固体高分子膜の分解温度未満とし、圧力を5

kg/cm^2 以上で $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下とすることを特徴とする請求項8記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項10】 前記第1のステップは、接着剤を集電体と固体高分子膜と接触面に塗布するサブステップを備えることを特徴とする請求項8又は9の何れかに記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項11】 前記接着剤には、導電性粉末が添加されていることを特徴とする請求項10記載の固体高分子型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、ガスシール性能向上の技術に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池400の一例を図9に示す。同図に示すように、固体高分子膜411の中央部にアノード412とカソード413（同図においては固体高分子膜11の背面にあって見えない。）とが配されたセル410と、セル410を挟持する1対のリブ付きセパレータ板420、430と、アノード412、カソード413と接するように、セパレータ板420、430とセル410との間に介挿された1対の集電体440、441と、セパレータ板420、430の外周部とセル410との間に介挿されたこの部分をシールするシール部材450、460とが積層された構成であって、上記セパレータ420、430に各々ガスを供給し電力を発生させるものである。

【0003】以上の固体高分子型燃料電池においては、供給される水素ガスと空気とが漏れないようにするために、外周部はシールされている。即ち、図9に示したように固体高分子膜411の主表面の周縁部をシール部材450、460で圧接することでガスの封止性に優れたガスシール構造を実現している。

【0004】ところが、前記ガスシール構造では、固体高分子膜がシール部材450、460で上下から単に圧接されているものでは、電池運転に伴って次第に締付力が低下すると、シール部材と固体高分子膜との配置状態がずれるなどしてガスシール性も低下してしまうといった問題がある。これに対して、特開平5-283093号公報には、図10(a)に示すように固体高分子膜501の中央部分に電極502、503を対向させ、さらに、電極502、503の周囲にシール部材である枠体状のゴムシート504、505をその内周部分に電極外周部分が内接（図10(b)を参照）するように配置した積層体を、熱圧着することによって固体高分子膜にゴムシートを圧着させた構造体510を得て、これをセパレータ520、530と交互に積層することによって、前述のようなガスシール性能の低下といった問題を克服した固体高分子型燃料電池について開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、固体高分子型燃料電池において、通常、電極の外周とシール部材の内周との間に間隙があれば、反応ガスの差圧によって固体高分子膜が弛んだり、破損したりすることもある。上記公報の燃料電池においてもそのような膜の損傷を防ぐためには、シール部材の内周と電極の外周の寸法を厳密に揃える必要があるが、実際には製作上困難性を伴うと考えられる。

【0006】また、そればかりか、固体高分子膜の膨張・収縮にともなう生じる張力によって、固体高分子膜の周縁部分の強度が低下する。この強度低下が進行すれば、最悪は固体高分子膜自体が破損してしまう場合もある。そこで、本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであって、確実に、ガスシール性能が向上された固体高分子型燃料電池を提供し、かつ、その簡単な製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体を配した固体高分子型燃料電池において、前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方は、隣接する電極よりも大きく、固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合している。

【0008】これによって、確実に耐久性に優れたガスシール構造を有する。つまり、特に、強度が低下しやすい固体高分子膜の周縁部分を集電体と接合させることによって、膜周縁部分の強度を補強する構造となっている。したがって、ガス差圧および膜自体の膨張・収縮による膜の破損を確実に防止する。しかも、このような構成によれば、厳密に寸法合わせしなくても電極まわりの間隙をなくすることができるので、ガスシール構造の作製が簡単である。

【0009】この構成において、前記集電体で対向する電極よりも小さい集電体の周縁部には、シール部材を固体高分子膜に対して接合した状態で配置することもできる。更に、大きい方の集電体の周縁部に、シール部材を嵌め込み、当該シール部材を固体高分子膜と接合させることもできる。このようにシール部材を固体高分子膜に接合して配することによって、アノードガスのガスシール性能は一層向上する。

【0010】上記構造の固体高分子型燃料電池の製造方法は、アノード側集電体、アノード、固体高分子膜、カソード、カソード側集電体およびシール部材とが融着により一体化した構造体を作製する第1のステップと、次に、前記第1のステップで得られる前記構造体を一對の押え板で挟持して積層体を作製する第2のステップとからなる製造方法で作製することができる。なお、ここで

言う押え板は、実質上は、セパレータ板のことを意味している。

【0011】この製法によれば、従来のように固体高分子膜を挟持する枠体寸法を厳密に規定しなくても、簡単にガスシール性に優れた固体高分子型燃料電池を作製することができる。また、電池組立時の固体高分子膜のカーリングを防止できるので、組立時における固体高分子膜のハンドリングが容易である。そのため、作業工程がスムーズに進行する。

10 【0012】ここで、前記第1のステップでの融着は、ホットプレス法が最も簡便な方法である。前記ホットプレス法の条件は、温度；固体高分子膜のガラス転移温度以上、固体高分子膜の分解温度未満、圧力； 5 kg/cm^2 以上 100 kg/cm^2 以下に規定すれば、より確実に優れたガスシール構造を、電池電圧を低下させることなく実現することができる。

【0013】また、前記第1のステップにおけるサブステップで、接着剤を集電体と固体高分子膜の接触面に塗布すれば、より密着性に優れたセル構造体を作製できる。ここで前記接着剤に、導電性粉末を添加したものを
20 用いれば、集電性能を向上させることができる。また、固体高分子型燃料電池において、アノードとカソードが、固体高分子膜の主表面に互いに対向する位置に配されたセルと、固体高分子膜と略同等の縦・横寸法で、その略中央部に窓が開設された第1アノード集電体と第1カソード集電体が、前記窓が各電極に対向するようにして挟持され、固体高分子膜と集電体とが前述したように接合した構成とすることもできる。

【0014】ここで、前記集電体が前記挟持部材を兼ねるようにすることで、電池構成部材数を少なくすることができる。また、前記第1集電体と電極間少なくとも一方に、ガス透過性を有する第2集電体を介在させれば、集電性を向上させることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

〔実施形態1〕

（固体高分子型燃料電池1の全体の構成について）本発明の実施の形態に係る固体高分子型燃料電池1（以下「燃料電池1」という。）について、図面を参照しながら説明する。図1は、その構成を示す組立図であり、図2は、図1におけるX-X線矢視断面図である。

【0016】この燃料電池1における基本単位100は、固体高分子膜11の中央部に相当する位置において片面（図面では下面）にアノード12を配した集電体40と、片面（図面では上面）にカソード13（図1では見えない）を配し固体高分子膜11と同等の縦・横寸法をなした集電体41と、シール部材50とが接合により一体化したセル構造体CU1と、セル構造体CU1を挟持するガスチャネル21…が形成されたセパレータ板20およびガスチャネル31…が形成されたセパレータ板

30とを積層した構成である。

【0017】そして、燃料電池1はこのような基本単位100が、例えば5個積層される毎に、冷却水流通路111が形成された冷却プレート110が介挿されて積層体が形成され、当該積層体の両端が1対の端板（不図示）で押さえられて構成されている。なお、積層される基本単位100の数は、出力しようとする電圧に応じて設定される。

【0018】前記アノードガスチャネル21…は集電体40を介してアノード12と対向し、カソードガスチャネル31…は集電体41を介してカソード13と対向している。セル構造体CU1、セパレータ板20、30および冷却プレート110の各々の角の部分には反応ガス供給・排出用のマニホールドを構成する貫通孔121～124が開設され、セパレータ板20、30の対角線上に位置する貫通孔121、123および122、124は前記ガスチャネルと連通されている。また、各プレートの一対の対向する辺の中央部に冷却水流入・流出用マニホールドを構成する貫通孔125、126が開設され、冷却水流通路111と連通されている。

【0019】なお、このような内部マニホールドの構造に関しては、公知であるので便宜上詳述は避ける。そして、カソードガス供給用のマニホールドに供給されるカソードガスは、複数のカソードガスチャネル31…に分配され、カソード13で発電に用いられた後、カソードガス排出用のマニホールドから排出される。一方、アノードガス供給用のマニホールドに供給されるアノードガスは、複数のアノードガスチャネル21…に分配され、アノード12で発電に用いられた後、アノードガス排出用のマニホールドから排出されるようになっている。

【0020】（セル構造体CU1について）次に、前記セル構造体CU1について詳細に説明する。セル構造体CU1における固体高分子膜111は、陽イオン交換性を有する数十 μm （例えば、50 μm ）の厚みで、長方形のナフィオン膜（デュボン社製）を用いる。その他にも、スルホン酸基を持つポリスチレン系樹脂或はパーフルオロカーボンスルホン酸に補強剤としてのポリテトラフルオロエチレン（テフロン、デュボン社製、PTFE）を混合した混合膜、フルオロカーボンスルホン酸と補強剤としてのポリビニリデンフロライドとの混合膜、このような混合膜にさらにトリフルオロエチレンを補強剤としてグラフト化したものなどを用いることができる。

【0021】シール部材50は、弾力性のある材質、例えばEPDMゴムからなり、その外周は固体高分子膜11の外周と同等の寸法であり、その内周は、アノード12の外周、集電体40の外周と略同等の寸法である。集電体41は、洗浄処理した多孔性カーボンの薄板であって、例えば、カーボン粉末とフッ素樹脂のペースト状の混合物を市販のカーボンペーパーに塗布し、この塗布され

たものを熱処理（例えば、380℃で2時間処理する。）して作製することができる。

【0022】フッ素樹脂の具体例としては、PTFEの他に、ナフィオン、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合（FEP）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体（ETFE）等を挙げることができる。

【0023】前記ペーストを塗布したものを乾燥後、さらに、フッ素樹脂を分散させた溶液を含浸させるか、あるいは、スプレーによって噴霧し、これを熱処理することで、集電体41は均一に洗浄処理され、かつ、洗浄性が向上する。この集電体41の中央部分に対して、白金が担持されたカーボン粉末とナフィオンとの混合物をスクリーン印刷法で所定の厚み（例えば、30 μm ）に塗布することによりカソード13を構成する触媒層が形成される。

【0024】なお、集電体41において、前記のようにカーボン粉末と樹脂との混合ペーストを使用して洗浄処理することによって、発電によってカソード側で生成する反応生成水が電極との接触面に滞留しにくく、反応ガスの流通性が妨げられない。なお、カーボン粉末に替えて、その他の導電性粉末を用いることもでき、また、シリカゲルやゼオライト粉末等の非導電性物質であっても、集電体41の導電性に影響を与えない程度のものであれば使用可能である。

【0025】集電体40は、市販のカーボンペーパーに、FEP16wt%含有アルコール溶液を含浸させたのち、これを例えば380℃で1時間熱処理し、これにカソードと同様に同等の大きさにスクリーン印刷によって、アノード12を構成する触媒層を形成し、アノード12の周縁部分のカーボンペーパーを切り落として作製されたものである。

【0026】そして、セル構造体CU1は、電極触媒層（アノード12およびカソード13）が固体高分子膜11に対して対向するように集電体40と集電体41間に固体高分子膜11を介在させ、さらに、集電体40周囲にシール部材50を配置して積層体を作製し、これをホットプレス法によって、電極中の結着剤であるPTFE、集電体40の洗浄処理剤、集電体41の表面の洗浄処理剤、固体高分子膜11およびシール部材50全てを融着させることで一体化して作製される（第1ステップ）。なお、接合方法はホットプレス法に限定されことなく、その他、高周波融解などでもよい。

【0027】融着条件は、融着に供される部材のガラス転移温度以上で、熱分解しない程度の温度で、付加する圧力は、各部材の厚みや構成素材などにも依存するが、シール性を確保するために5kgf/cm²以上である

ことが望ましく、また、電極のショート発生を防止を図るために 100 kg/cm^2 以下であることが望ましい。なお、以下の各実施の形態においても、同様に融着は前述した範囲の条件で行うことが望ましい。

【0028】ホットプレス法における具体的な条件としては、例えば、温度； 150°C 、圧力； 50 kg/cm^2 、処理時間； 90 sec が挙げられる。また、上記融着処理において、固体高分子膜11と集電体41の間に、ナフィオン等、固体高分子膜11と同様のフッ素樹脂のアルコール溶液を塗布し、上記ホットプレス法を施せば、当該樹脂を接着剤とすることによって密着性がさらに向上する。

【0029】さらに、前記フッ素樹脂等が単独の塗布剤ではなく、導電性に優れる例えばカーボン粉末を添加混合したペーストを用いて、接合させれば集電体41の集電性能を向上させることができる。このように、フッ素樹脂を塗布した場合にあっては、この塗布剤は液体であるので、それを用いない場合よりも、低い温度でも融着させることが可能である。

【0030】このような融着処理によって、集電体41の電極周囲部41aと、固体高分子膜11の下面周縁部11aとが、また、固体高分子膜11の上面周縁部11bとシール部材50の下面50aとが直接的に融着される。電極12および13は固体高分子膜11に対向する面の全面が、固体高分子膜11に対して融着される。前記一体構成のセル構造体CU1を、セパレータ板20、30等と交互に積層することによって、電池積層体は組み立てる（第2ステップ）。

【0031】なお、以上説明した燃料電池1では、空気が外部に漏出することを防止するためのシール部材は設けていないが、発電上なら問題は無い。

（燃料電池1の効果について）前記燃料電池1においては、優れた耐久性を有するガスシール構造を確実に実現している。すなわち、固体高分子膜11は、その周縁部すなわち電極周囲の部分で集電体41と接合されて一体化されているので、周縁部分で強度が確実に補強される構造になっている。従って、膜自体の膨張・収縮による面方向に作用する張力（図2の矢印T1）に対する耐性も確実に向上するので、その張力による膜の破損を回避できる。

【0032】また、電池運転に伴う温度変化によって固体高分子膜11およびシール部材50に膨張、収縮するような力が作用したとしても、それらの接触面は接合しているので、常に、双方は高い密着性を維持することができ、固体高分子膜11とシール部材50との位置はずれない。さらに、電極周囲には間隙が殆どないので、ガスシール構造における基本的性能としてのガス圧差（図2における矢印T2）に対する耐性も確保されている。

【0033】つまり、反応ガスのクロスリークや外部への漏出は確実に防止され、ガス利用率を低下させること

なく発電することができる。燃料電池1は、第2ステップの積層工程において、固体高分子膜11が予めカソード側集電体41に融着されているので、固体高分子膜11がその角部分で中央方向にカーリングすることがなく、固体高分子膜のハンドリングが容易であり、かつ、固体高分子膜の変形をなくすることができる。つまり、電池組立作業を容易、かつ、迅速に実施できる。

【0034】また、固体高分子膜11を、集電体41の周縁部に接合させるという簡単な方法で、確実に電極周囲部分での膜の強度を補強することができる。

〔実施の形態2〕本発明の別な実施の形態に係る燃料電池200について図を用いて説明する。図3は燃料電池200の主要構成を示す組立図であり、図4はそのY-Y線矢視断面図である。

【0035】本燃料電池200は、アノード側集電体とカソード側集電体の大小関係が前記燃料電池1とは逆の関係をなし、アノード側とカソード側の両方にシール部材が介在されている以外、基本的な構造は前記燃料電池1と略同一の構成の燃料電池である。図3及び図4に示すように、当該燃料電池200においては、アノード202側の集電体201が固体高分子膜203と略同等の縦・横寸法をしており、カソード204側の集電体205は、固体高分子膜203の中央部に位置するカソード204と略同等の縦・横寸法をなしている。

【0036】集電体201の上下面を含む周縁部には、四辺形の枠体状、弾力性のある材質からなるシール部材206が嵌め込められ、固体高分子膜203のアノード202側の周囲面203aが、前記シール部材206の下面206aおよび集電体201の周囲寄り下面201aに対して、また、固体高分子膜203のカソード204側の周囲面203bとシール部材207の上面207aとが接合し一体化したセル構造体CU2を構成している。

【0037】このセル構造体CU2の上下面が、セパレータ板210、セパレータ板220で挟持されてなる基本単位が、適宜冷却プレート230を介在させながら交互に積層されて燃料電池スタックを構成する。セパレータ板210、220双方には、前記セパレータ板20、30と同様にガスチャネル211…並びにガスチャネル221…が形成されているが、本実施の形態では、積層時にリブ211a…がアノード側集電体201に接触するようにセパレータ板210の主表面の周縁部分が、前記シール部材206の厚みd相当だけ切削されている。

【0038】セル構造体CU2は、前記セル構造体CU1と同様に作製される。即ち、中央部に電極触媒層（アノード202を構成する。）が形成された集電体201にシール部材206を冠着し、電極触媒層（カソード204を構成する）が形成されたカソード側集電体205とを固体高分子膜203と触媒層が対向するように積層し、さらに、シール部材207を集電体205の周囲に

配置して積層体を作製し、前記同様にホットプレス法などを施すことによって固体高分子膜のアノード周囲部分が集電体201およびシール部材206、207に対して接合することによって作製される。

【0039】このようなセル構造体CU2を有した燃料電池200においては、実施形態1の燃料電池1と同様の効果を奏するが、アノード側とカソード側の両方にシール部材206、207が配されていることによって、水素ガスの漏出だけでなく、空気の漏出をも防止しながら発電することができる点で、ガスのシール性により優れる。

【0040】なお、本燃料電池のようにアノード側集電体201を固体高分子膜203と同等の大きさにして、双方を接合させることによってガスのシール化を図る構造において、集電体201と固体高分子膜203との接合だけでは、通常、加圧して供給される水素ガスの漏出は十分に防止されないと考えられる。従って、シール部材を集電体周縁部に冠着したシール構造とし、水素ガスの漏出を回避している。

【0041】〔実施の形態3〕本実施形態では、本発明に係る乾電池タイプで二次電池的な使用が可能な小型の燃料電池について図を用いながら詳細に説明する。図5は、燃料電池300の組立図であり、図6はそのZ-Z線矢視断面図である。

【0042】燃料電池300は、固体高分子膜301の両主表面の中央部に相当する位置に、カソード302と、アノード303とを積層し、前記アノード303およびカソード302に対向接触するように第2カソード集電体304および第2アノード集電体305を介在させながら、第1カソード集電体306および第1アノード集電体307で挟持された積層体からなり、各部材の接触面が融着された直方体状のセル構造体CU3が、容器308上に載置され、圧着部材309および310で対向側面において圧着された構成である。

【0043】固体高分子膜301としては、例えば厚み50μmで10×10cmの縦・横寸法のナフィオン膜を用いることができる。用いる電極302および303は、フッ素樹脂を含浸させて高温熱処理によって澆水処理されたカーボンペーパーに対して、前述したように白金担持カーボンとPTFEの混合物をスクリーン印刷によって形成する方法や、白金担持カーボン、結着剤としてのPTFE、造孔剤としての炭酸カルシウムを混合、濾過し、それを圧延してシート状に成形し、次いで1N硝酸中に浸漬して造孔剤を除去し、多孔性の電極シートを作製することもできる。なお、後述する実験では、後者によって作製した電極を使用している。

【0044】第1カソード集電体306および第1アノード集電体307は、単セル（固体高分子膜および各電極から構成される。）を固定する挟持部材を兼ねており、固体高分子膜301と同様の縦・横寸法で、適当な

強度を有する（例えば、厚みが1mm）、PTFEなどのフッ素樹脂等で表面が澆水処理が施されたカーボン性の板体であり、それら中央部には各電極302および303並びに第2カソード集電体304および第2アノード集電体305よりも少し小さめの縦・横寸法の窓306a並びに窓307aが開設されている。

【0045】このように各窓306a並びに307aを少しだけ小さくするのは、第2集電体304及び305を第1集電体306及び307に接触させて集電するためである。第2集電体304および305は、アノード302およびカソード303と同等の縦・横寸法を有するPTFEなどのフッ素樹脂で澆水処理が施されたガス透過性のカーボンペーパーである。なお、この第2集電体304および305を設けることによって、電池の集電性向上を図っている。

【0046】以上の第1集電体306、307、第2集電体304、305、電極302、303および固体高分子膜301を所定の順に積層し、この積層体に対して前述のホットプレス法の処理を施して各部材が接合したセル構造体CU3をなす。なお、ホットプレス法に関し、図6に示すように、第2集電体304、305の第1集電体306、307との接触部分が押し潰されるように行うことが望ましい。これによって、ガスシール性により優れたものとなる。ここで、第2集電体304、305の周縁部分を、ガス拡散性を有さなくするまで押し潰せば、ガスシール性は一層向上する。

【0047】セル構造体CU3作製はこれに限られるものではなく、まず、固体高分子膜301に対して、アノード303およびカソード302をホットプレスによって圧着し、次に、固体高分子膜301と第1集電体306および307の間にナフィオン等のフッ素樹脂溶液を塗布し、これをさらに同様に熱処理することによって、各部材をより確実に融着させたり、導電性に優れる例えばカーボン粉末とフッ素樹脂の混合ペーストを前記塗布剤として用いて、集電性能の向上を図ることもできる。

【0048】次に、容器308は、内部に水素を貯蔵する空間、即ち水素ガス貯蔵室が穿設された四角柱状の成形体であって、その器壁上面は、固体高分子膜301と同等の寸法を有し、アノード303および第2集電体305と略同等の縦・横寸法の水素ガス供給用の窓308aが開設されている。容器308の器壁底部には、水素ガスを外部から補給するための補給口308b（図6参照）が設けられている。図6に示す補給口308bは、容器308の器壁底面を貫通する円形孔にゴム製のバックリングが嵌め込まれて形成されており、外部からシリンジ注入により水素ガスを簡単に補給することができるようになっている。

【0049】補給口308bは、この他に、小型の逆止弁（タイヤのチューブに用いられるもの。）や開閉バルブを取り付けて構成することもできる。容器308の器

壁並びに圧着部材309, 310は、セル構造体CU3を挟んで固定するのに適した強度を有する絶縁性板によって形成されており、その絶縁性板の具体例としては、樹脂板、セラミックス板あるいは非導電性物質で被覆した金属板等を挙げることができる。

【0050】圧着部材309, 310は、積層体における別の対向する側面を覆う断面コ字形であって、積層体を圧着して固定できるような強度を持つ弾性部材である。また、第1集電体306と集電体307との短絡が生じないように、圧着部材309, 310は、樹脂或セラミックス等の絶縁性材料で形成するか、金属板で形成する場合も、表面に絶縁物を配しておくことが望ましい。

【0051】このような構成の燃料電池300にあっては、前述したように、確実に、ガスのシール性能を向上させるという効果を奏するものである。すなわち、第1集電体306および307双方の周縁部分と、固体高分子膜301の電極周囲の周縁部分略全面とが接合されることにより、前述同様に耐久性に優れたガスシール構造を確実に実現している。

【0052】なお、第2集電体を電極より大きめで固体高分子膜と同じ縦・横寸法とすれば、一層、その確実性は向上する。また、本燃料電池でさらに特徴的な点は、*

*テフロンシート等の樹脂性のシール部材を配することなくシール構造を実現している点である。これによって、シール部材中の有機物が発電中に溶出し、これが固体高分子膜のイオン伝導性に与える悪影響を回避することができるといった効果をも奏する。

【0053】〔実験1〕実施の形態3に基づいて、以下の各部材を用い、圧力や接合形態等のシール条件を表1に示すように変化させて試験電池A~Hを作製した。

(使用する各部材)

10 固体高分子膜; Nafion, 5cm×8cm, 厚み50μm

電極; 2.3cm×2.8cm, 厚み50μm, 触媒層は白金担持カーボンからなる。

【0054】第2集電体; 2.3cm×2.8cm, 厚み200μm

第1集電体; 5cm×8cm, 厚み1mm,

アノード側の集電体には、中央部に2cm×2.5cmの窓を開設したもの

これらを部材を積層し、表1に示す条件でホットプレスして各部材が接合されたセル構造体A~Hを作製した。

【0055】

【表1】

	シール方法	初期リーク量 mmH ₂ O/3h	保存後リーク量 mmH ₂ O/3h
A	ホットプレス 150℃, 2kg/cm ²	38	43
B	150℃, 5kg/cm ²	11	11
C	150℃, 10kg/cm ²	10	11
D	150℃, 30kg/cm ²	10	9
E	150℃, 100kg/cm ²	9	10
F	150℃, 150kg/cm ²	10	10
G	Nation 5%含有アルコール溶液を 集電板と電解質膜間に塗布し、 80℃, 5kg/cm ² でホットプレス	11	12
H	電池DにおけるNation溶液に代え カーボンペーストを塗布し、 80℃, 5kg/cm ² でホットプレス	9	11
I	テフロンシート	10	22

【0056】このセル構造体A~Hを、注入バルブを有するガス注入配管が側壁に対して挿設され、上面中央部に2cm×2.5cm縦・横寸法の窓が開設された容器上に載置し、これを対向側面で圧着部材によって締付固定して、図7(図7(a)は、電池全体の垂直断面図であり、図7(b)は、上面図である。)に示すような試験電池A~Hを作製した。

【0057】なお、この試験電池A~Hでは、カソード側の集電体には、空気導入用の窓が開設されていないが、これは、シール構造のガスの密閉性を評価するためにこのような構成にしてある。比較例の電池Iは、固体

40 高分子膜の表裏面に電極を形成した単セルを、第1集電体と固体高分子膜の間に所定の厚みを有する棒体状のテフロンシートを介在させて、水素ガス貯蔵用の容器ともども圧着部材で挟持して作製した。ここで、各部材の素材や寸法などは、すべて試験電池A~Hと同じものを用いている。

【0058】以上のようにして作製した電池A~Iについて、封入された水素ガスのシール性能について評価した。前記ガス注入管入口に圧力計を設置し、初期リーク量と保存後リーク量とを測定した。初期リーク量の測定は、電池組立直後に行い、測定開始から3時間経過後の

容器内の水素ガス圧の変化量を初期リーク量とした。

【0059】また、保存後リーク量の測定は、電池組立直後から注入バルブを閉じて水素ガスが漏出しない状態で1ヶ月保存した後に、前記同様にして測定開始から3時間経過後の水素ガス圧の変化量をその値とした。なお、初期の水素ガスの封入圧は、双方ともに1.2 atmに設定した。前記表1に測定の結果を示した。これに示すように、ホットプレスの圧力が5 kg/cm²未満であると、シール性が十分に得られないことがわかる。5 kg/cm²以上では、従来のテフロンシートによるシール構造に対して初期性能としては変わらないものの、長期間保存してもシール性は劣化せず、耐久性に優れることがわかる。

【0060】〔実験2〕本実験で用いる燃料電池は、図8に示すように、カソード側集電板のカソードに対応する位置に空気導入用の窓が開設され、また、前記容器の対向側壁には、水素ガス注入管および水素ガス排出管が挿設されている以外は、シール条件等を含め全て同じようにして作製された構成の電池A'～I'である。

【0061】この電池A'～I'の電池組立直後において、水素ガスを常に注入管から注入させながら、電流密度200 mA/cm²下で発電した場合のセル電圧mVを測定した。この結果を表2に示す。

【0062】

【表2】

	シール方法	セル電圧 mV
A'	ホットプレス 150℃, 2kg/cm ²	505
B'	150℃, 5kg/cm ²	530
C'	150℃, 10kg/cm ²	535
D'	150℃, 30kg/cm ²	540
E'	150℃, 100kg/cm ²	528
F'	150℃, 150kg/cm ²	475
G'	Nation 5%含有アルコール溶液を 集電板と電解質膜間に塗布し、 80℃, 5kg/cm ² でホットプレス	530
H'	電池DにおけるNation溶液に代え カーボンペーストを塗布し、 80℃, 5kg/cm ² でホットプレス	558
I'	テフロンシート	531

【0063】これに示すように、シール時の圧力が5 kg/cm²未満では電池A'の電圧値が示すように、電圧は低下する。これはシール性が十分でないからである。また、圧力が100 kg/cm²を越えると、電池F'の電圧値が示すように、さらに電圧は低下している。これは、シール時の圧力が高すぎるため、電極同士がショートしたことによるためと考えられる。

【0064】次に、電池G'とH'の電圧の違いは、塗

布剤にカーボンペーストを用いると、カーボンを用いない場合に対してセル電圧は向上することを示している。なお、実験データは記載しないが、第2集電体を介在させた場合の電圧値と、介在させない場合の電圧値とを比較する実験を行ったところ、第2集電体を介在させた場合の方が高い電圧を示していた。

【0065】〔その他の事項〕

(1) 前記実施の形態1および2では、ガスシール性の優れた内部マニホールド方式の場合について説明したが、これに限定されないのは言うまでもなく、外部マニホールドを用いた電池構成であっても、同様に実施可能である。

(2) 実施の形態3において、第1集電体は集電とセル挟持を兼ねるものであったが、これに限定されず、第1集電体と挟持部材とを別体としても同様に実施可能である。なお、実施の形態3における第1集電体のように一体のものとするれば、電池構成部材を少なくすることができるといった利点がある。

【0066】(3) 実施の形態3の燃料電池において、水素貯蔵用の空間を要した容器上にセル構造体CU3を載置した二次電池仕様のものについて言及したが、セル構造体CU3を行列状に配列し、これに水素ガス供給マニホールドを取り付けた構成のものでも同様に実施可能である。

(4) 前記各セル構造体CU1～3において、融着は構成部材のフッ素樹脂によるものであったが、固体高分子膜と集電体の融着に関し、洗浄処理していないカーボンペーパーに直接ホットプレス法等を施して、いわゆる焼き付けさせてもよい。なお、この場合にも、固体高分子膜が分解しない程度にする必要はある。

【0067】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば本発明は、カソード側集電体と、カソードと、固体高分子膜と、アノードと、アノード側集電体とを配した固体高分子型燃料電池において、前記固体高分子膜の主表面、略中央部にアノードおよびカソードが位置し、アノード側集電体およびカソード側集電体の少なくとも一方が、隣接する電極よりも大きく、固体高分子膜の外周部分は、当該集電体と接合しているので、耐久性に優れたガスシール構造を確実に実現する。

【0068】このような固体高分子型燃料電池は、セル構造体がセパレータ板を介在させて複数個積層された比較的大型のものから、セル構造体一つのみを配した乾電池型のものまで、その形態は様々なものにおいて適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1に係る固体高分子型燃料電池の要部組立図である。

【図2】図1における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図3】別な実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の要部組立図である。

【図4】図3における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図5】さらに、別な実施の形態に係る固体高分子型燃料電池の組立図である。

【図6】図5における組立後の固体高分子型燃料電池の断面図である。

【図7】実験に用いる固体高分子型燃料電池の断面図および正面図である。

【図8】別な実験に用いる固体高分子型燃料電池の断面図および正面図である。

【図9】従来の固体高分子型燃料電池の要部構成図である。

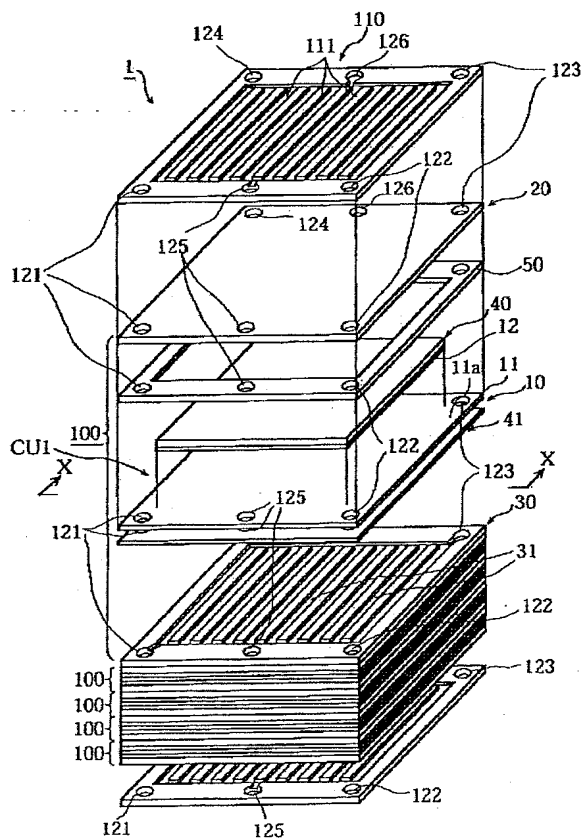
【図10】別な従来の固体高分子型燃料電池の要部構成図および断面拡大図である。

【符号の説明】

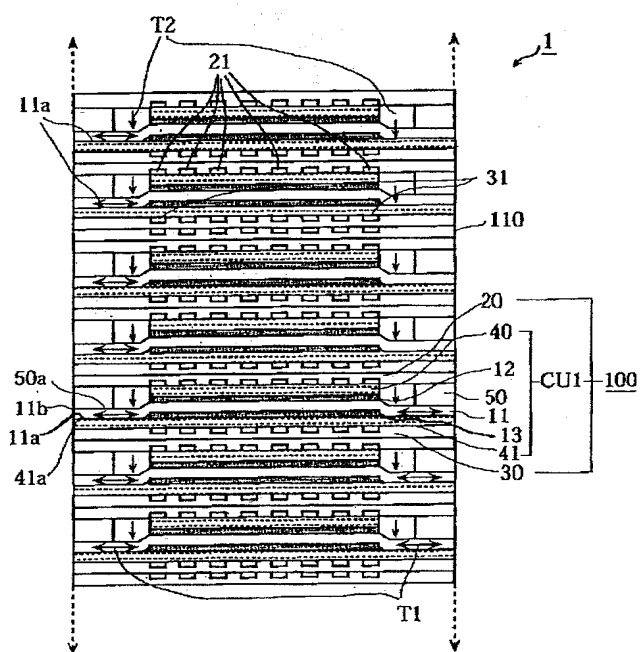
- 1 固体高分子型燃料電池
- 11 固体高分子膜
- 12 アノード

- 13 カソード
- 20, 30 セパレータ板
- 40, 41 集電体
- 50 シール部材
- 200 固体高分子型燃料電池
- 201, 205 集電体
- 202 アノード
- 203 固体高分子膜
- 204 カソード
- 10 206, 207 シール部材
- 210, 220 セパレータ板
- 300 固体高分子型燃料電池
- 301 固体高分子膜
- 302 カソード
- 303 アノード
- 304, 305 第2集電体
- 306, 307 第1集電体
- 308 容器
- 309, 310 圧着部材

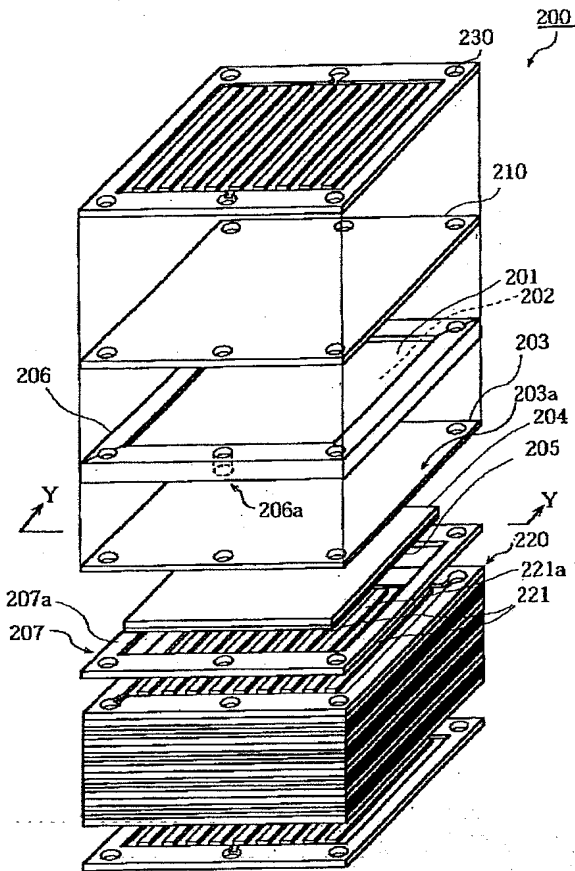
【図1】



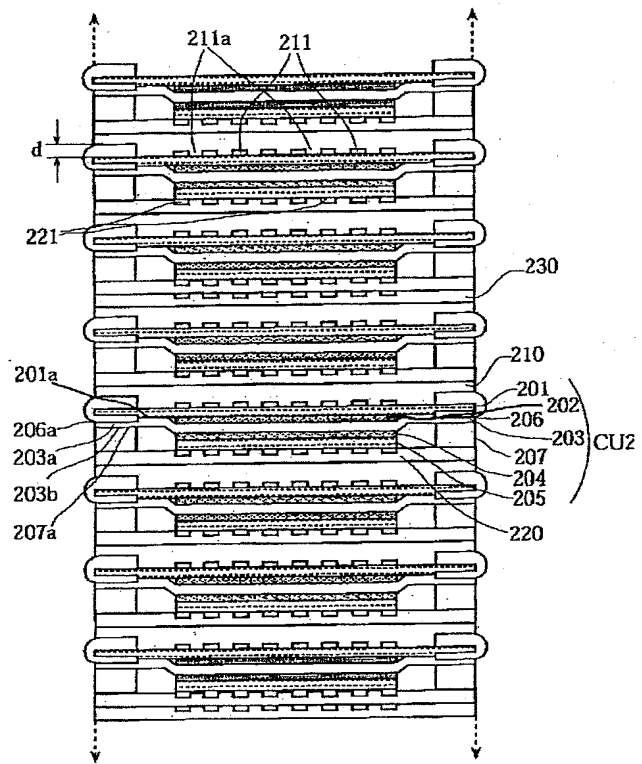
【図2】



【図3】

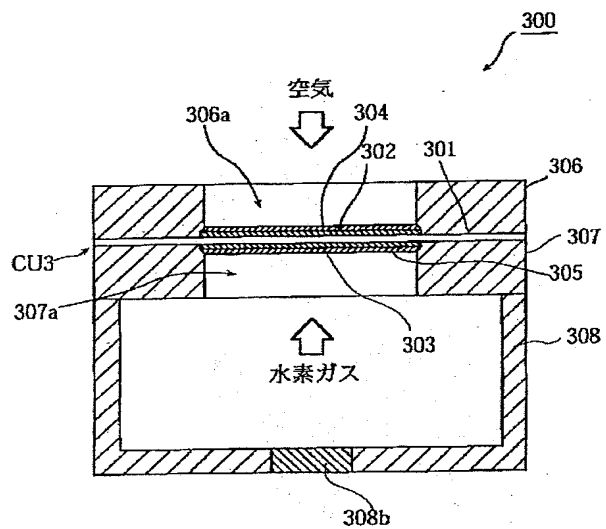
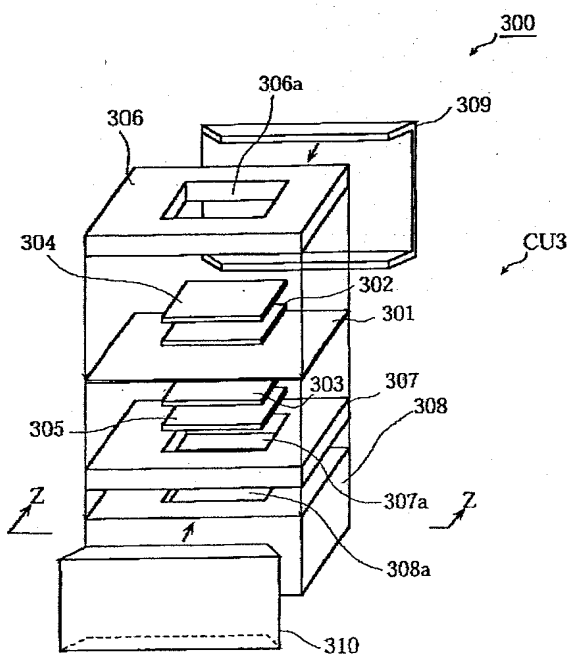


【図4】

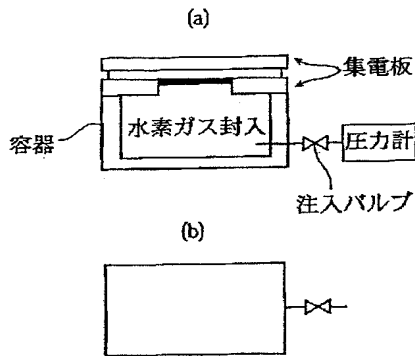


【図6】

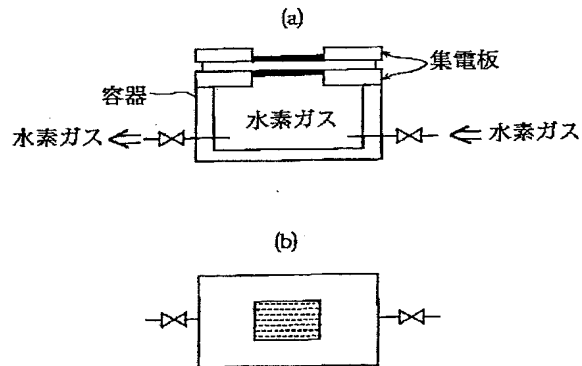
【図5】



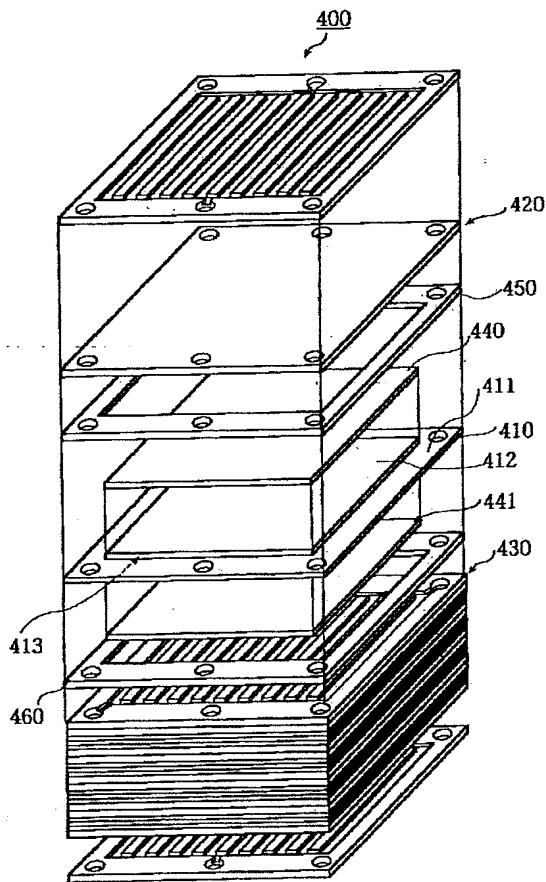
【図7】



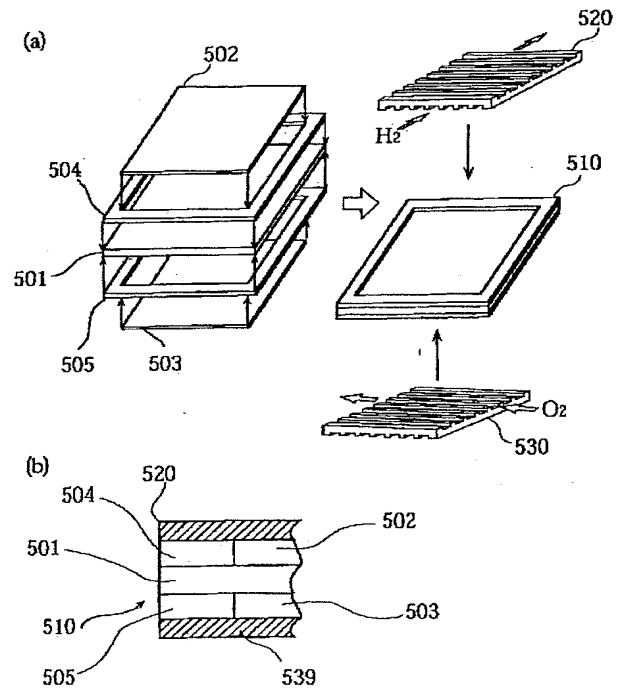
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72) 発明者 金子 実
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 濱田 陽
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 三宅 泰夫
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内